

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-510217

(43)公表日 平成11年(1999)9月7日

(51)Int.Cl.⁶

C 23 F 1/18
11/14
E 03 B 7/00

識別記号

F I

C 23 F 1/18
11/14
E 03 B 7/00

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21)出願番号 特願平9-508281
(86) (22)出願日 平成7年(1995)8月3日
(85)翻訳文提出日 平成10年(1998)2月2日
(86)国際出願番号 PCT/IT95/00136
(87)国際公開番号 WO97/06313
(87)国際公開日 平成9年(1997)2月20日

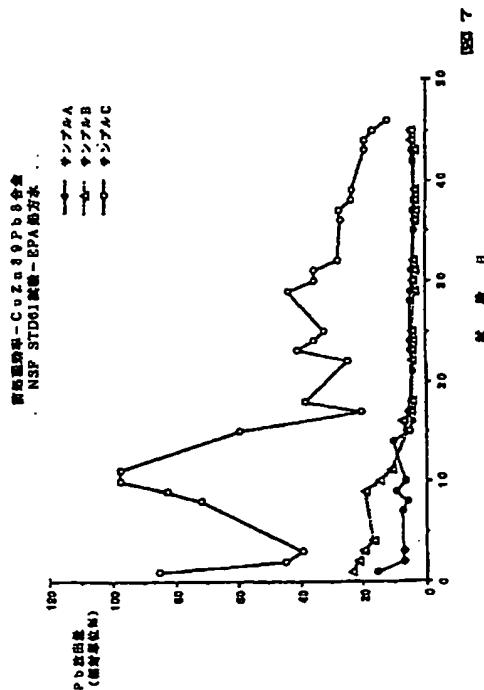
(71)出願人 エウロバ メタリ ソチエタ ベル アチ
オニ
イタリア共和国、イ-50121 フィレンツ
エ、ボルゴ ピンティ、97/99
(72)発明者 ジウスティ、アルド
イタリア共和国、イ-55052 フォルナチ
ディ パルガ、ピア チェサレ バッテ
ィスティ、15/ディ
(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鉛放出性の低い鉛含有銅合金製配管部材およびその製造法

(57)【要約】

飲料水配水回路用クロムメッキされた鉛真鍮部材(たとえば、CuZn39Pb3製配管部材、鉛を3%含有)は、機械加工または成形加工に起因する鉛表面の「スミアリング」による鉛の放出を作業中に減少させるため、選択的鉛エッチングを行う。最初に前記部材を可溶性鉛塩を形成可能な酸の水溶液、好ましくは非酸化性溶液、たとえば0.1Mスルファミン酸溶液に20~50°Cで10~50分間浸漬するだけで接触させ、つぎに前記部材を、強塩基性水溶液、たとえば0.1M水酸化ナトリウム溶液に20~25°Cで約10分間浸漬させて不動態化する。このようにして、銅合金製配管部材をうる。これら部材の鉛放出量は、US NSF STD 61の手順によって行われた15日間の試験後、試験期間中に水と接触したままの金属壁に限定された部材の内容積各1ml当たり0.025μg未満である。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

1. 銅合金製で、製造段階において機械加工、成形加工または型铸造のいずれかの加工に適合化した機械的部材であって、とくに真鍮合金製で飲用配水システム用に設計された配管部材であり、前記銅合金が合金化元素として既定量の鉛を含有すること、および組合せにおいて、使用中環境に放出される任意の流体に曝されるように設計された部材の各表面が、実質的に鉛および鉛塩によって表面富化されないことを特徴とする機械的部材。
2. 前記部材は飲料水がその中に溜まるように設計され、N S F S T D 6 1に準拠し、人工飲料水を用いて行う15日間の放出試験後は、試験期間中に前記飲料水に曝されて接触する金属表面のみに限定された部材の内容積 (I v) 1 m l に対して、鉛の放出量が 0.025 μ g 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の機械的部材。
3. 鉛を含有する銅合金製で、製造段階において機械加工、成形加工または型铸造のいずれかの加工が行われる機械的部材であって、とくに真鍮製で飲用配水システム用に設計された配管部材であり、使用中は飲料水に接触するように設計された前記部材の各表面が、X P S 表面分析で、表面の鉛含有量が合金の公称組成による鉛含有量より低いか同等である原子組成を呈することを特徴とする請求の範囲第1項記載の機械的部材。
4. 鉛を含有する銅合金製で、配水システムにおいて使用することを目的として設計された鉛放出性の低い金

属部材、とくに飲料水回路のための鉛真鍮配管部材をうる方法であって、

前記部材に対して行う機械加工および／あるいは成形加工／型铸造の結果その表面に存在する鉛と鉛塩をほぼ完全に除去するために、使用中は水に曝されるよう設計された前記部材の表面を選択的にエッチングする工程と、

前記表面を不動態化する工程とからなる方法。

5. 前記選択的エッチング工程を、前記表面を非酸化性酸性水溶液の作用、すなわち可溶性鉛塩を形成可能な酸の作用に曝して行うこととする請求の範囲第4項記載の方法。

6. 前記酸が、スルファミン酸、ホウフ化水素酸、メタンスルфон酸、フッ化ケイ酸、酢酸およびこれらの混合物よりなる群から選ばれることを特徴とする請求の範囲第5項記載の方法。

7. 前記水溶液中で可溶性鉛塩を形成可能な非酸化性酸のモル濃度の範囲が0.01～5Mであることを特徴とする請求の範囲第5項または第6項記載の方法。

8. 前記水溶液のpH値の範囲が1～3であることを特徴とする請求の範囲第4項～第7項のいずれかに記載の方法。

9. 可溶性鉛塩を形成可能な非酸化性酸の前記水溶液の温度が20～50℃の範囲であることを特徴とする請求の範囲第4項～第8項のいずれかに記載の方法。

10. 可溶性鉛塩を形成可能な非酸化性酸の前記水溶液の作用への前記被曝を、前記部材を前記水溶液に5～50分間浸漬するだけで行うことを特徴とする請求の範囲

第4項～第9項のいずれかに記載の方法。

11. 前記選択的エッチング工程を、前記表面を過酸化物と混合した有機酸の酸化性酸性水溶液の作用に被曝して行うことを特徴とする請求の範囲第4項記載の方法。

12. 前記有機酸がクエン酸であり、過酸化物が過酸化水素であることを特徴とする請求の範囲第11項記載の方法。

13. 前記選択的エッチング工程に続く前記不動態化工程を、前記表面を塩基性水溶液、好ましくは強塩基性水溶液の作用に被曝させて行うことを特徴とする請求の範囲第4項～第12項のいずれかに記載の方法。

14. 塩基性水溶液が、水酸化ナトリウム、ケイ酸ナトリウムおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた強塩基を含有し、該水溶液のpH値を10から13の間に維持して不動態化工程を行う請求の範囲第13項記載の方法。

15. エッチングおよび不動態化の前記二工程の間に、中間濯ぎ工程を設けることを特徴とする請求の範囲第4項～第14項のいずれかに記載の方法。

16. 前記部材を脱脂して濯ぎ、つぎに35～45℃で0.1Mスルファミン酸の第1水溶液に25分を越えない時間浸漬し、さらに水洗いし、20～25℃で0

. 1 M水酸化ナトリウムの第2水溶液に15分を越えない時間浸漬し、最後に3度目の濯ぎを行った後に乾燥させることを特徴とする請求の範囲第4項～第10項記載の方法。

17. 前記酸性水溶液の組成が0.1Mスルファミン酸と0.1Mホウフ化水素酸の1:1の混合物であることを特徴とする請求の範囲第4項～第10項のいずれかに記載

の方法。

18. 前記濯ぎ作業を、周囲温度において水道水への浸漬によって行うことを特徴とする請求の範囲第15項または第16項記載の方法。

19. 前記溶液の作用に対する前記被曝の間、部材の前記表面に超音波を当てるために前記溶液を超音波で攪拌することを特徴とする前記のいずれかの請求の範囲に記載の方法。

20. 配水システムにおいて用いること目的として設計された、鉛を含有する銅合金製の鉛放出性の低い金属部材、とくに、添付の図面に図示し、説明された飲料水回路用鉛真鍮配管部材をうる方法。

21. 鉛を含有する銅合金製機械的部材に選択的鉛エッチングを行うための処理用水溶液であって、選択的エッチングを、機械加工、成形加工または型铸造のいずれかが行われた前記部材の鉛および鉛塩が富化した各表面に対して行い、前記処理用溶液が、

0.1Mスルファミン酸と、
0.1Mホウフ化水素酸と、
0.1～5重量%の1Hベンゾトリアソールとからなることを特徴とする処理用水溶液。

22. 鉛を含有する銅合金製機械的部材の表面の不動態化を行う処理用水溶液であって、0.1M水酸化ナトリウムおよび1～5重量%のメタ亜リン酸ナトリウムを組み合せて含有することを特徴とする処理用水溶液。

23. メタケイ酸ナトリウムをさらに含有する請求の範囲第22項記載の処理用水溶液。

24. 表面潤滑剤、好ましくはポリエトキシアルコールを
さらに含む請求の範囲第22項または第23項記載の処理用水溶液。

【発明の詳細な説明】**鉛放出性の低い鉛含有銅合金製****配管部材およびその製造法****技術分野**

本発明は、鉛放出性の低い鉛含有銅合金製配管部材、たとえば飲料水の配水回路のための鉛真鍮部材に関する。本発明はさらに、その表面を選択的にエッチングして、鉛放出の原因でありいわゆる鉛表面の「スミアリング」を呈する不安定表面の鉛層（ほぼ鉛および／あるいは鉛の塩のみで構成される）を低減し、あるいは完全に除去することにより上記鉛含有銅合金製配管部材をうる方法に関する。

背景技術

鉛を含む真鍮合金要素の機械加工および／あるいは成形加工に起因する熱的機械的応力によって基材合金から鉛を偏析（セグリゲーション）し、これにより金属鉛（またはその塩）の表面層が生成される現象は周知である。こうした現象はとくに望ましくないものであり、このばあい、生成される前記鉛層から汚染性が高く人体に有毒であることが知られている重金属鉛イオンが作業中容易に環境へ放出される可能性がある。

一方、コックや弁の機械部品のような、飲用配水回路およびシステムにおいて作動するように設計された配管部材は、製造工程中に数多くの機械的作業（旋盤、穴あけ、ねじ切りなど）を受けざるをえない。また、限定量

の鉛（通常は、3～5重量%まで）を含む銅－亜鉛合金のはあい、機械作業が容易で表面仕上げの有効性が高く、精密である。さらに、機械作業が容易であること（チップブレーキングが促進される）に加えて、製錬（スメルティング）によって直接行うはあいと型鋳造によって行うはあいのいずれにおいても鉛の存在が部品製造工程に役立っている。

鉛放出のメカニズムに関しては長い間調査が行われている。該メカニズムは機械加工と成形工程中のせん断応力の結果である合金の表面応力、さらには水蒸気および大気中の二酸化炭素と鉛との反応性に起因して基板合金から酸化亜鉛の表

面層上に偏析する鉛の塩（ヒドロキシ炭酸塩）の生成に基づくものである。ただし、飲用配水用として設計された配管部材からの鉛放出を評価するための承認された試験手順が主要な米国標準化局（N S F）によって承認され発行されたのは、まだごく最近（1995年3月）のことである。この試験手順は、U. S. N S F S T D 6 1として周知である。鉛放出の現象は、クロムやニッケルメッキなどの表面被覆が目に見える範囲で大規模に行われているばかりであっても、飲用配水用として市販されているあらゆるタイプの部材に広く存在している。実際のところ、この現象は蛇口やコックなどを閉めたばかりに水と接触したままとなるように設計された限定表面で発生する。この表面は目に見えない内側の表面であり、したがって通常は被覆が行われず、またいずれにしても適切に被覆することはかなり困難な場所である。

発明の開示

したがって本発明の目的は、銅合金で生成する低鉛放出性の部材、とくに、周知の鉛含有合金に関する欠点がなく、機械加工および／あるいは成形加工による通常の作業工程に耐えうる飲用配水回路用の真鍮製配管部材を提供することにある。

したがって、本発明は、銅合金で製造し、その製造段階において機械加工、成形加工または型铸造のいずれの作業運転にも適合化した機械的要素に関し、とくに真鍮合金製で、飲用配水システム用に設計された配管部材に関する。同部材には、前記銅合金が合金化元素として既定量の鉛を有し、また組合せにおいて、使用中環境に放出される何らかの流体に曝されるように設計された部材の各表面が実質上、鉛および鉛の塩を含まない、という特徴がある。

とくに前記部材は内部に飲料水が溜まるように設計され、米国N S F S T D 6 1に準拠した試験から15日後には、試験中飲料水中に曝され飲料水に接触する金属表面によって範囲を限定される当該部材の容積1m³に対して合成飲料水に放出する鉛の許容量は0.025μg以下である。

本発明はまた、そのさらなる態様によれば、鉛を含む銅合金で製造し、その製造段階において機械加工、成形加工または型铸造のいずれかの作業運転に曝され

る機械的要素、とくに真鍮製で飲用配水システム用に設計された配管部材を含む。同部材には、使用中に飲料水と接するように設計された前記部材の各表面が、XPS表面分析下で、その表面の鉛含有量が当該合金の公称組成による表面の鉛含有量に比べて低いか同等の原子組成を呈するという特徴がある。

本発明はさらに、鉛を含む銅合金で製造し配水システム内部で使用するよう設計した鉛放出性の低い金属部材、とくに飲料水回路用の鉛真鍮配管部材をうる方法に関するものである。前記方法は、

一作業中に水に曝されるように設計された前記部材の表面を選択的にエッティングして、前記部材上に行われる機械的作業および／あるいは成形加工／型鋳造作業の結果として前記部材上に存在する鉛および鉛塩をほぼ完全に取り除く工程と、
一前記表面を不動態化する工程とからなる。

とくに選択的なエッティング工程は、前記表面を、非酸化性の酸性水溶液の作用、すなわち可溶性の鉛塩を生成可能な酸による作用に曝して行う。

とくに前記酸は、スルファミン酸、ホウフッ化水素酸、メタンスルфон酸、フッ化ケイ酸、酢酸およびこれらの混合物よりなる群から選ばれる。

本発明の他の態様によれば、選択的なエッティング工程は、前記表面を、過酸化物と混合した有機酸の酸化性酸性水溶液の作用に曝して行う。好ましくは、有機酸にはクエン酸を、過酸化物には過酸化水素を用いる。

前記選択的エッティング工程に続く前記不動態化工程は、前記表面を塩基性水溶液、好ましくは強塩基性の水溶液の作用に曝して行う。

前記2工程の間には、中間の濯ぎ工程が設けられている。

好ましくは、塩基性水溶液は、水酸化ナトリウム、ケイ酸ナトリウムおよびその混合物よりなる群から選ばれた強塩基を含み、不動態化工程は、水溶液のpHを10～

13に維持して行う。

本発明では、前記暴露工程は、単に前記部材を前記処理溶液に浸漬して行い、前記濯ぎ作業は、周囲温度下の蛇口の水に浸して行う。さらに前記溶液作用への

前記暴露の間、前記溶液を超音波で攪拌し、部材の表面に超音波を当てる。

こうすることにより、次工程の合金から偏析する表面の鉛の選択的なエッチングによって、合金組成も、また前記部材に対して行った機械加工（またはそのほかの種類の作業）の結果である表面仕上げも影響をうけない。したがって前記エッチング工程によって合金から偏析する表面の鉛が除去され、作業中は、部材がこうして処理されることにより鉛はもはや放出しない。さらに、除去した鉛は、たとえば電気分解により、とくに酸性の水溶液の存在下で簡単にエッチング液から回収できる。したがって上述の方法は、環境面で高い安全性を保証するものである。

つぎの不動態化工程はさらに、前記部材の暴露表面上における腐食性化学物質による不溶性層の生成に寄与する。この腐食性化学物質層は、軟水（溶存塩が少なく、とくにカルシウムの含有率が少ない飲料水）のような活性な流体の存在下であっても作業中は処理された部材上で何ら腐食工程を開始させず、また選択的エッチング工程で除去されなかった鉛（通常、不動態化工程において生成される不溶性の層で閉じられたようにみえる金属マトリクスの開孔の中に残っている）を溶解させない。

本発明によれば、溶解性鉛塩を生成可能な非酸化性の酸の水溶液中のモル濃度範囲は0.01～5Mであり、いか

なるばあいも、この値は選択した酸の溶解度の範囲内にあり、また前記溶液のpH範囲は1～3である。本発明では、液浸中は非酸化性酸のエッチング溶液の温度を20～50℃の間に維持し、液浸は5～50分間行う。

好ましい実施態様では、本発明によって処理する機械加工した要素を脱脂し、濯ぎ、つぎにこれを最初の0.1Mスルファミン酸水溶液に35～45℃で25分を越えない間浸す。さらにこれを濯ぎ、第2の0.1M水酸化ナトリウム水溶液に20～25℃で15分を越えない間浸し、最後に3回目の濯ぎを行って乾燥させる。

濯ぎは、通常の蛇口の水で周囲温度（13～20℃）で行う。

最後に、酸性水溶液の好ましい組成は、0.1Mスルファミン酸と0.1Mホウ

フッ化水素酸が1：1の割合であり、好ましくは腐食防止剤を添加する。

したがって本発明の最後の態様では、鉛を含む銅合金で製造した機械的要素に對し選択的に鉛エッチングを行うための水溶液を提供する。選択的エッチングは、機械加工、成形加工または型铸造のいずれかの作業を行った前記要素の各表面の鉛および鉛塩が富化（エンリッチメント）した表面に対して行う。前記処理溶液は、つぎのような組成であることに特徴がある。

- 0.1Mスルファミン酸、
- 0.1Mホウフッ化水素酸、
- 0.1～5重量%の1H-ベンゾトリアゾール。

本発明はまた、鉛を含む銅合金で製造した機械的要素の表面に対し、不動態化を行うための処理用水溶液を提供する。前記溶液は、0.1M水酸化ナトリウムと1～5

重量%のメタ亜リン酸ナトリウムを組み合わせて含んでいることに特徴がある。この溶液はまた、メタケイ酸ナトリウムおよび／あるいはポリエトキシアルコールなどの表面潤滑剤を含んでいる。

図面の簡単な説明

つぎに、以下の例および添付の図面を参照して本発明についてさらに説明する。

—図1および2は、焼きなまして（annealing）酸洗い（pickling）をしていない直径5.15mmのCuZn37Pb3（CENコード準拠）延伸ワイヤの表層を示した顕微鏡写真である。白い点は、ワイヤの加工によって生じる応力に起因する鉛および鉛塩の偏析である。

—図3および図6は、同じワイヤを本発明による方法の第1実施例にしたがって異なる非酸化性の酸性溶液を用いて処理した後の、合金の表層を示す顕微鏡写真である。

—図4は、図1および図2と同じワイヤをクエン酸溶液で処理した後のワイヤの表層を示す顕微鏡写真である。

—図5は、本発明による方法の第2実施例にしたがってクエン酸の酸化性溶液で

処理した図4と同じワイヤの顕微鏡写真である。

—図7～10は、所与の例にしたがって行った鉛放出試験の結果を表すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

実施例1（銅合金）

直径5.15mmのCuZn37Pb3（CENコード準拠）延伸焼きなましワイヤから5つのエッチングしていない

サンプル、A、B、C、D、Eをえた。

走査顕微鏡(SEM)でサンプルAを調べた結果を、図1および図2に示す。その後、表1に纏めた手順にしたがって、サンプルB、C、D、Eを処理した。

表 1

サンプル	溶 液	温度 (°C)	時間 (分)
B	メタンスルホン酸 + 超音波搅拌	50	10
C	12%クエン酸	50	10
D	12%クエン酸 + 1%H ₂ O ₂	22	10
E	10%酢酸	22	50

水洗いと熱風乾燥を行った後、サンプルB、C、D、EをSEM技術で調査した結果をそれぞれ図3～6に示す。これらの顕微鏡検査から、メタンスルフォン酸と酢酸は表層のスミアド鉛の選択的溶解に効果があり、クエン酸はたとえば過酸化水素のような酸化剤と併用すると効果のあることがわかる。

実施例2（銅合金）

直径5.0mmまで押出し延伸した市販の同じCuZn37Pb3棒から、3つのサンプルA、B、Cをえた。全サンプルについて、同一の作業条件下で旋盤の回転操作によって穴あけと機械加工を行い、内径3.6mm、外径5.0mm、高さ10.0mmの円柱にした。全サンプルの脱脂と蛇口の水洗いを行い、サンプルCについてつぎのような手順で選択的鉛溶解を行った。

1-溶液「a」(0.1Mスルファミン酸: pH 1.25) 中

に浸漬: 40℃、20分間、

2-水洗い、

3-溶液「b」(0.1M水酸化ナトリウム: pH 12.7) 中に浸漬: 40℃
、10分間、

4-水洗いと熱風乾燥。

溶液「a」および「b」から回収した処理表面 10 平方センチメートル当たりの鉛と銅の総量は、それぞれ 11.4 mg、0.1 mg であった。サンプルBについては、上記手順のうちの工程 (1) と (2) だけを行い、熱風乾燥した。

サンプルA、B、Cの内面をX線光電子分光法(XPS)による表面分析技術を使用して分析し、表面の原子組成に関して表2のような結果を得た。

表 2

表面組成 (原子百分率%)	サンプルA	サンプルB	サンプルC
C u	8.4	77.4	72.6
Z n	44.9	17.0	22.0
P b	46.7	5.7	4.8

ついで、プロトコルNSF STD 61に準拠し、また同プロトコルに記述された処方の水道水を使用して、サンプルA、B、Cの該処方の水道水における金属イオンの放出について試験した。図7は、試験開始後 50 日間の記録による鉛放出の平均値を示している。これによると、試験の初期においては、本発明にしたがって処理したサンプルCの鉛放出量は、サンプルAのばあいの 10%未満である。サンプルA、BおよびCのグラフを比較すればさら

に、水と接触する真鍮表面の不動態化を生成する工程(3)が、放出試験の開始直後からの鉛放出の低減化に効果のあることが明白である。

実施例3 (銅合金)

直径 50 mmまで通常の押し出し延伸を行った通常の同じ CuZn37Pb3 真鍮棒から 4 つのサンプル A、B、C、D をえ、同一の作業条件下で旋盤の回転操作によって穴あけと機械加工を行って内径 36 mm、外径 50 mm、高さ 100 mm の円柱にした。全サンプルの脱脂と蛇口の水洗いを行った。

サンプル A および B について、つぎのような手順で選択的な鉛溶解を行った。

1 - 溶液「a」(0.1 M ホウフッ化水素酸) 中に浸漬：40℃、20 分間、

2 - 水洗い、

3 - 溶液「b」(0.1 M 水酸化ナトリウム) 中に浸漬：20℃、10 分間、

4 - 水洗いと熱風乾燥。

溶液「a」および「b」から回収した処理表面 10 平方センチメートル当たりの鉛と銅の総量は、それぞれ 7.3 mg、0.1 mg であった。サンプル B については、上記手順のうちの工程 (1) と (2) だけを行い、熱風乾燥した。

ついで、プロトコル NSF STD 61 に準拠し、またサンプル A と C には前記プロトコルに記述する処方の水道水を、サンプル B と D には地域に供給されている上水道水を使用して、全てのサンプルにおける金属イオンの放出について試験した。鉛の放出値を放出試験の最初の 15 日間記録した結果、サンプル A が放出した鉛の量はサン

プル C の放出量の 10 % に相当し、サンプル B が放出した鉛の量はサンプル D の放出量の 15 % に相当することがわかった。

実施例 4 (配管部材)

通常給水系の部品として使用されている市販の真鍮製ボールバルブの 2 つのサンプル A および B を洗净し、脱脂した。前記サンプルの内容積 I_v は、水と常時接触する金属表面のみに範囲を限定した容積 27 ml である。以下の手順にしたがってあらかじめサンプル A の選択的鉛溶解を行った。

1 - 溶液「a」(0.1 M スルファミン酸 : pH 1.25、および腐食剤として 1 H-ベンゾトリアゾール 2 重量%) 中に浸漬：40℃、20 分間、

2 - 水洗い、

3 - 溶液「b」(0.1 M 水酸化ナトリウム (pH 12.7) および腐食剤として

メタリン酸ナトリウム 5重量%）中に浸漬：20℃、10分間、

4-水洗いと熱風乾燥。

溶液「a」および「b」から回収した前記内容積1ℓの1mℓ当たりの鉛と銅の総量は、それぞれ $72\text{ }\mu\text{g}/\text{m}\ell$ 、 $5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}\ell$ であった。ついで、サンプルAとBについて、NSF STD 61プロトコルにしたがって処方の飲料水中で金属放出試験を行った。15日間の放出試験で記録された鉛放出の平均値は、サンプルAが放出する鉛の量がサンプルBによる放出量の20%に相当することを示している。さらに上述の手順にしたがって行った他の市販の真鍮油圧装置部品に関する試験では、表3および図8に示すような比較結果をえた。

表 3

NSF STD 61試験による15日間の鉛放出量の平均値

部品	市販のもの	前処理後
ボールバルブ	105	16
ディスコネクタ	50	6
コレクタ	89	17

実施例5（配管部材）

給水系の分配器として使用され、一般に市販されているクロムメッキされた真鍮製蛇口の2つのサンプルAおよびBを洗浄し、脱脂した。前記サンプルの内容積1ℓは、水と常時接触する金属表面のみに範囲を限定した容積80mℓである。サンプルAについて、あらかじめ以下の手順にしたがって本発明の選択的鉛溶解を行った。

1-溶液「a」（0.1Mスルファミン酸、0.1Mホウツ化水素酸および腐食剤として1H-ベンゾトリアゾール0.5重量%）中に浸漬：40℃、20分間

2-水洗い、

3-溶液「b」（0.1M水酸化ナトリウム、0.1Mメタケイ酸ナトリウムおよ

び腐食剤としてメタ亜リン酸ナトリウム0.5重量%)中に浸漬: 20℃、10分間。

4-水洗いと熱風乾燥。

溶液「a」および「b」から回収した前記内容積1ml当たりの鉛と銅の総量は、それぞれ55μg/ml、11μg/mlであった。つぎに、蛇口AおよびBを給水系(市水の給水システム)に挿入し、少なくとも16時間

放置させた後、各蛇口から毎日午前中にサンプリング(100ml)を行った。これらサンプルの鉛の濃度を最初の15日間記録した。結果は、蛇口Aのサンプルが放出した鉛の平均量が、蛇口Bから採取したサンプルにおいて記録された平均量の2.6%に相当することを示している。15日間の放出試験の終了後、蛇口AおよびBから8時間、16時間および72時間放置させた後と、10分間流水させた後に100mlのサンプルを採取した(こうした最後の値を「ゼロ時間」として採用し、「ブランク」として差し引いた)。全てのサンプルにおける鉛の濃度を、原子吸光分光測定によって測定した結果を図9に示す。本発明の前処理を行った蛇口Aは、前処理を行っていない市販の蛇口より著しく良い性能を生じる。

実施例6(銅合金)

直径50mmまで押出し延伸した市販の同じ「ガン・メタル85-5-5-5」(公称組成(重量%): 鉛5%、亜鉛5%、錫5%、銅85%の銅合金)から、2つのサンプルA、Bをえた。両サンプルについて、同一の作業条件下で旋盤の回転操作によって穴あけと機械加工を行い、内径36mm、外径50mm、高さ100mmの円柱にした。両サンプルを脱脂し水洗いを行い、サンプルAについてはつぎのような手順で本発明の選択的鉛溶解を行った。

1-溶液「a」(0.1Mスルファミン酸および0.1Mホウフッ化水素酸)中に
浸漬: 40℃、25分間、

2-水洗い、

3-溶液「b」(0.1M水酸化ナトリウム、0.1Mメタケイ酸ナトリウムおよ
びメタ亜リン酸ナトリウム5

重量%) 中に浸漬: 20°C、10分間、

4-水洗いと熱風乾燥。

溶液「a」および「b」から回収した処理表面 10 平方センチメートル当たりの鉛と銅の総量は、それぞれ 285 mg、1.8 mg であった。

サンプル A および B の内側表面を X 線光電子分光法 (XPS) による表面分析技術を用いて分析し、表面の原子組成に関して表 4 に示す結果を得た。

表 4

表面組成 (原子百分率%)	サンプルA	サンプルB
Cu	83.9	53.0
Zn/Sn	2.8	4.0
Pb	13.3	43.1

実施例 7 (配管部材)

給水系の分配器として使用され、一般に市販されているクロムメッキされた真鍮製蛇口の 2 つのサンプル A および B を洗浄し、脱脂した。前記サンプルの内容積 I v は、水と常時接触する金属表面のみに範囲を限定した容積 200 ml である。サンプル A について、以下の手順によって本発明の選択的鉛溶解を行った。

1-溶液「a」(0.1 M スルファミン酸) 中に浸漬: 40°C、25 分間、

2-水洗い、

3-溶液「b」(0.1 M 水酸化ナトリウム、腐食剤としてメタ亜リン酸ナトリウム 5 重量% および表面潤滑

剤としてポリエトキシアルコール 0.5 重量%) 中に浸漬: 20°C、10 分間、

4-水洗いと熱風乾燥。

溶液「a」および「b」から回収した前記内容積 I v の 1 ml 当たりの鉛と銅の総量は、それぞれ 440 μg/ml、33 μg/ml であった。

つぎに蛇口 A と B について、NSF STD 61 プロトコルにしたがって処方の飲料水中で金属放出試験を 4 週間行った。この試験の最初の 15 日間で記録さ

れた鉛放出の平均値は、前処理を行った蛇口Aの鉛放出が蛇口Bで観察された鉛放出量の35%であることを示している。試験の15日目頃には、蛇口Aからの容積1v1の鉛放出は約 $21\mu\text{g}/1$ であるのに対し、蛇口Bは約 $80\mu\text{g}/1$ である。図10は、蛇口AおよびBに関する4週間の鉛放出試験えた結果を示している。

【図1】

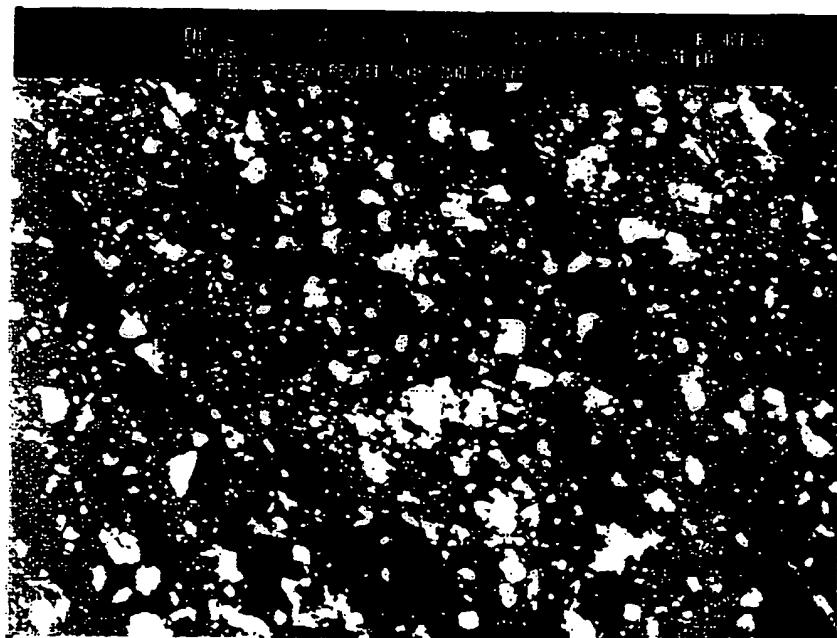


Fig. 1

【図2】

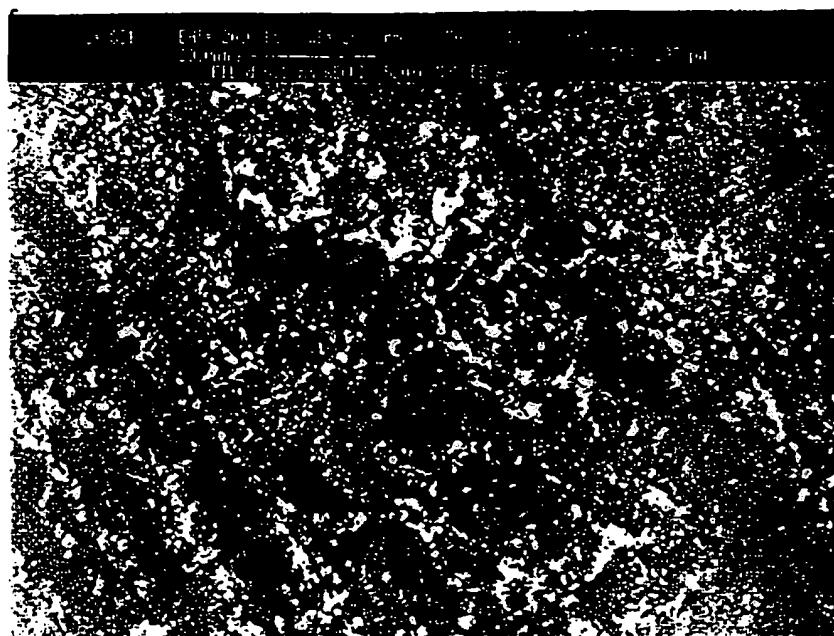


Fig. 2

【図3】

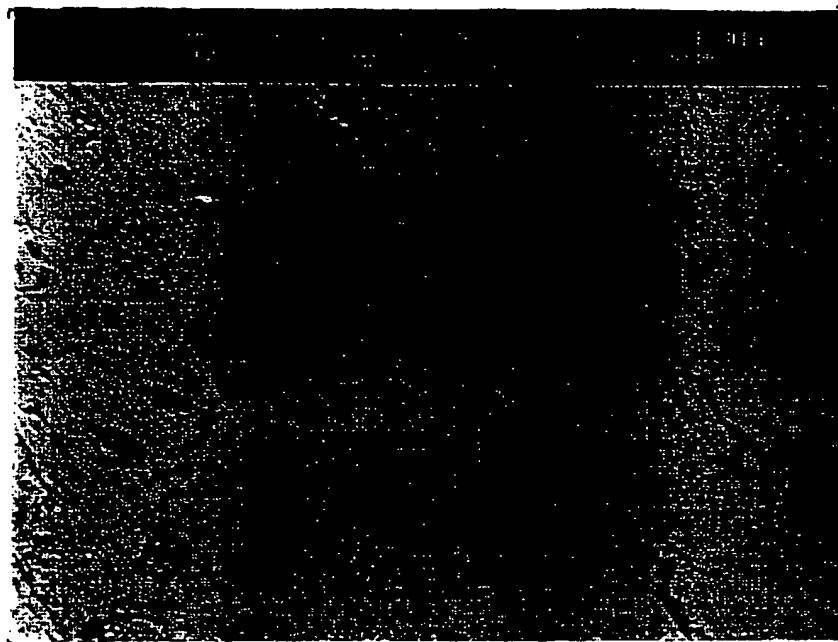


Fig. 3

【図6】

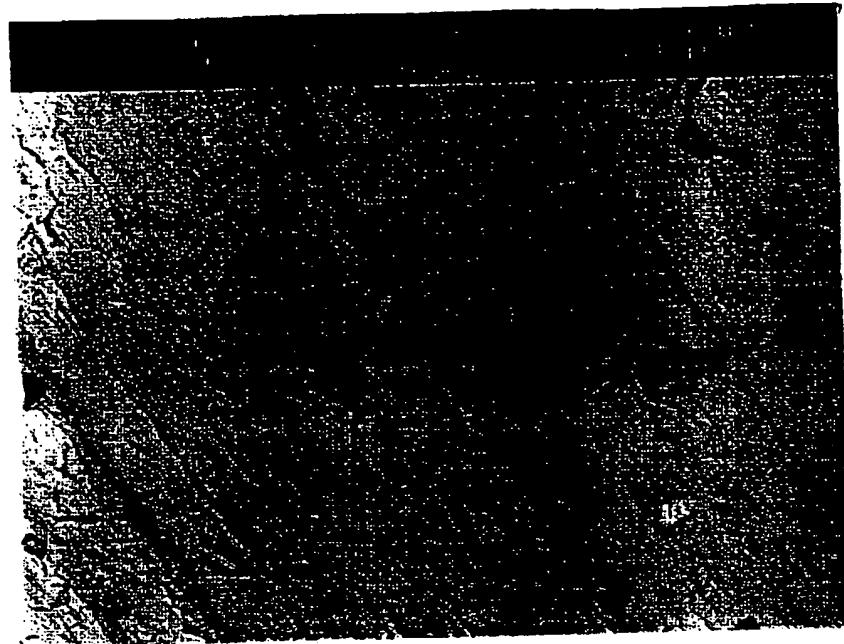


Fig. 6

【図4】

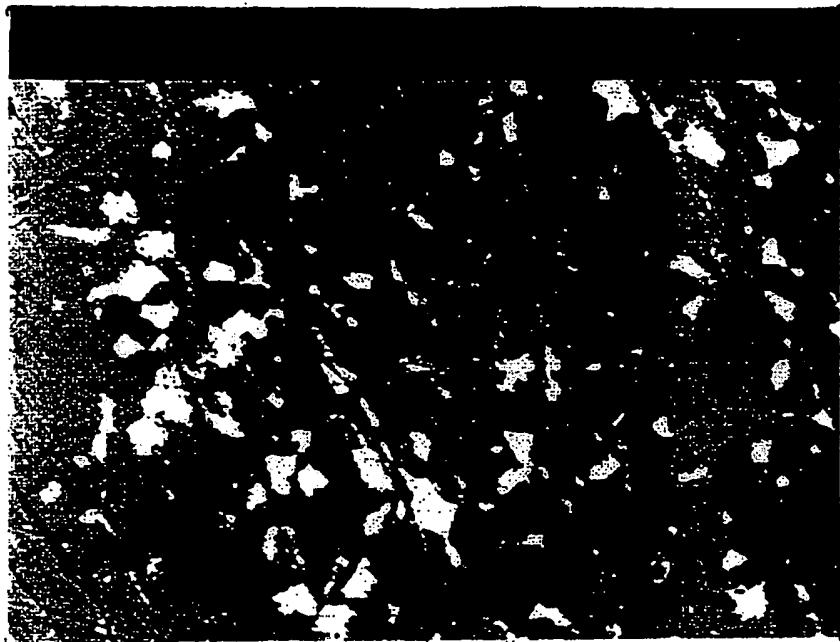


Fig. 4

【図5】

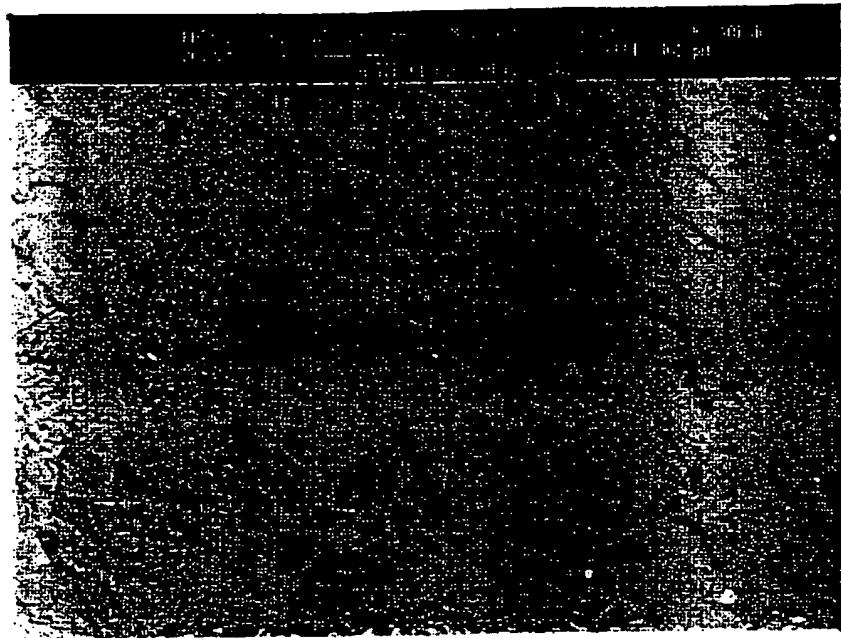


Fig. 5

【図7】

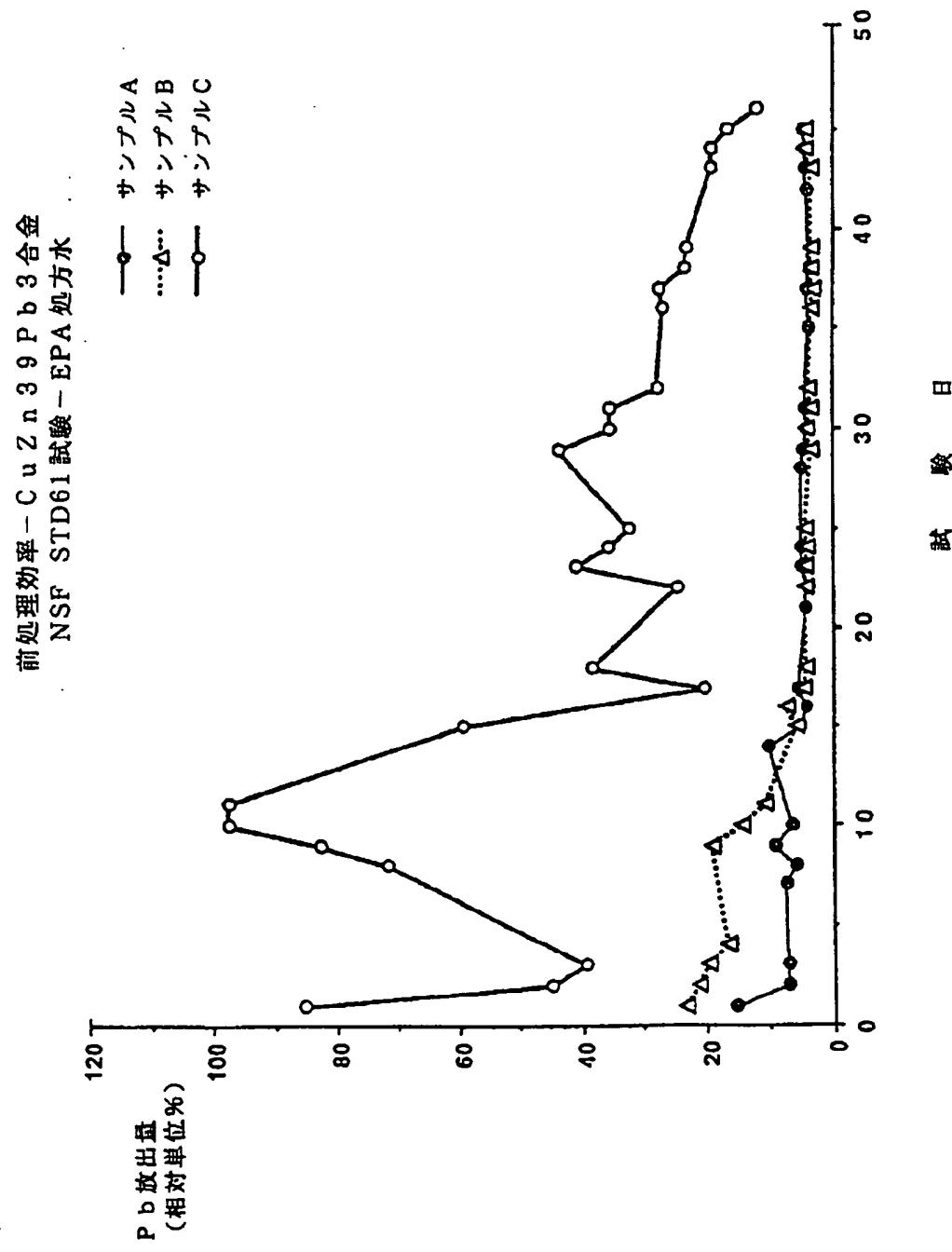
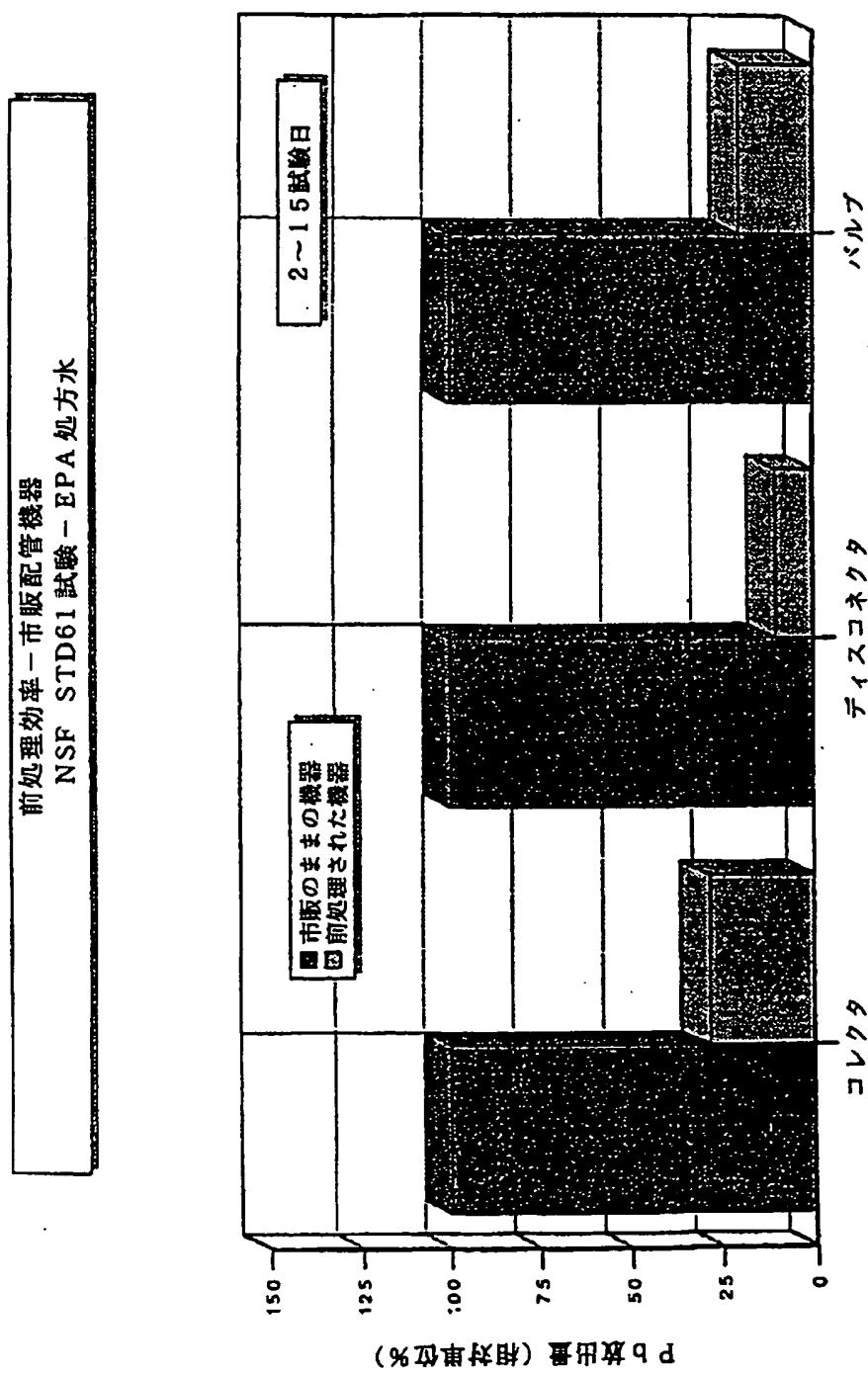


図7

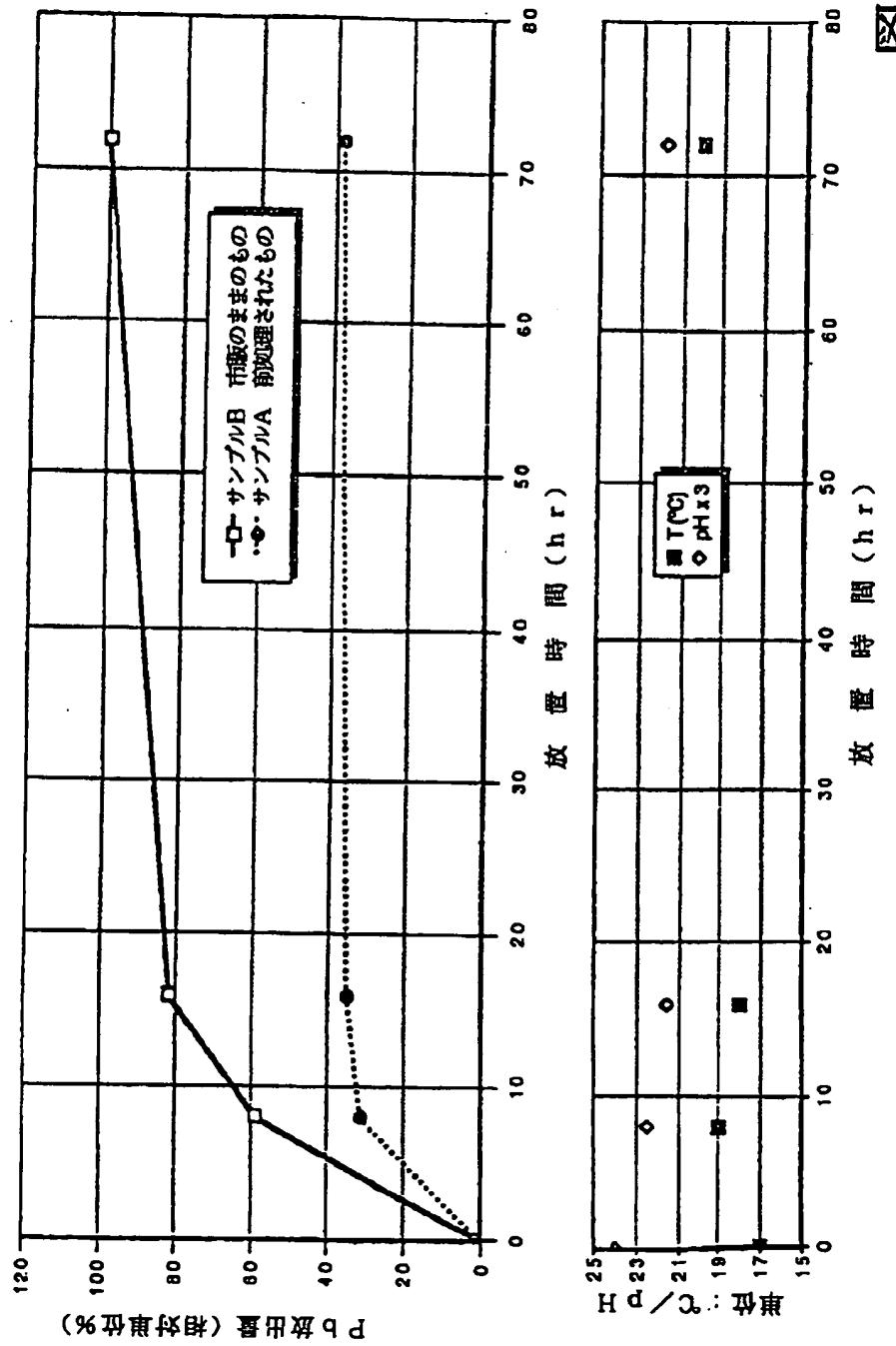
[図 8]

図 8



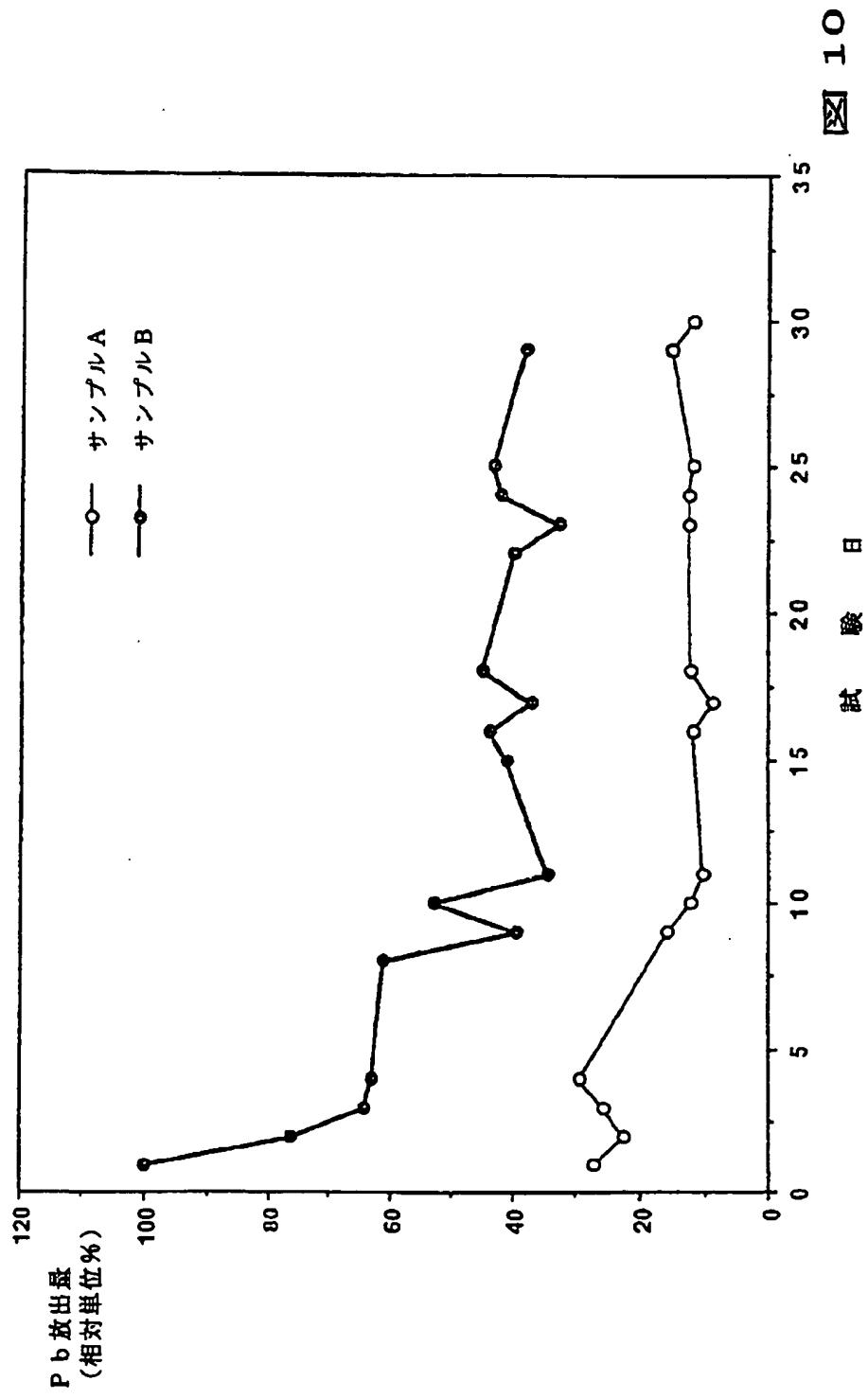
【図9】

前処理効率 - 市販蛇口
放置後の蛇口水 - 使用時間300／340時間



【図10】

前処理効率－市販蛇口
NSF STD61 試験－EPA処方水



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/IT 95/00136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 E03B/09 C23F1/00 C23C22/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classifications and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 E03B C23F C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,43 13 439 (IDEAL STANDARD) 27 October 1994 see column 1, line 64 - column 2, line 23; claim 1 ---	1-3
A	MATERIALS PERFORMANCE, vol. 29, no. 8, 1 August 1998 pages 45-49, XP 000175798 BOFFARDI B P 'MINIMIZATION OF LEAD CORROSION IN DRINKING WATER' see page 45, right column, line 1-16 see page 48, left column, last paragraph - page 48, middle column, line 2 ---	1-3
A	DE,A,36 19 881 (WMF WUERTTEMBERG METALLWAREN) 17 December 1987 see page 4, line 8-10; claims 1,2,15 ---	4,11,12 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'B' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubts on priority (claim(s)) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel, or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *'E' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 April 1996

Date of mailing of the international search report

10.05.96

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 3018 Patentam 2
NL - 2210 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No.
PCT/IT 95/00136

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,34 22 327 (HOHENZOLLERN HUETTENVERWALT) 19 December 1985 see page 9, paragraph 2 - page 9, paragraph 3; claims 1,3,4 ---	4-12
A	US,A,5 411 595 (BOKISA SR GEORGE S ET AL) 2 May 1995 see column 4, line 1-5 see column 5, line 53-58 ---	21
A	US,A,4 097 394 (GERLACH GIJSBERTUS ET AL) 27 June 1978 see claim 1 ---	22
A	US,A,5 137 657 (BOFFARDI BENNETT P) 11 August 1992 ---	
A	DE,C,802 974 (ELEKTRO- UND GAS-ARMATUREN) 18 January 1951 ---	
E	EP,A,0 683 245 (IMI YORKSHIRE FITTINGS) 22 November 1995 see claim 1 -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No.
PCT/IT 95/00136

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-4313439	27-10-94	AU-B-	6373994	08-11-94
		CA-A-	2160119	27-10-94
		CN-A-	1099853	08-03-95
		WO-A-	9424379	27-10-94
		EP-A-	0693150	24-01-96
DE-A-3619881	17-12-87	NONE		
DE-A-3422327	19-12-85	NONE		
US-A-5411595	02-05-95	NONE		
US-A-4097394	27-06-78	NL-A-	7411645	05-03-76
		AT-B-	336974	10-06-77
		BE-A-	832966	01-03-76
		CA-A-	1055823	05-06-79
		CH-A-	616708	15-04-80
		DE-A-	2537154	18-03-76
		FR-A,B	2283943	02-04-76
		GB-A-	1499037	25-01-78
		JP-A-	51050834	04-05-76
		SE-A-	7509691	04-03-76
US-A-5137657	11-08-92	AU-B-	1506492	29-10-92
		CA-A-	2066991	25-10-92
		EP-A-	0510989	28-10-92
		JP-A-	5230676	07-09-93
		US-A-	5232629	03-08-93
DE-C-802974		NONE		
EP-A-0683245	22-11-95	AU-B-	2003795	23-11-95
		CA-A-	2149499	18-11-95
		GB-A-	2289478	22-11-95
		PL-A-	308618	27-11-95

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,
TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ, UG),
AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, C
H, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB
, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, M
W, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD
, SE, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ,
VN

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.